

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideyo OKUSHI, et al.

GAU: 2814

SERIAL NO: 09/731,789

EXAMINER: DOAN, THERESA T

FILED: December 8, 2000

FOR: DIAMOND SEMICONDUCTOR AND DIAMOND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE THAT USES THE SEMICONDUCTOR

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-089516	March 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Joseph A. Scafetta Jr.
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26,803



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

US
5276

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 3月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-089516

出願人

Applicant (s):

工業技術院長

大串 秀世

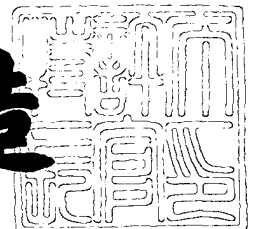
竹内 大輔

梶村 皓二

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3093013

【書類名】 特許願

【整理番号】 10743770

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術
総合研究所内

 【氏名】 大串 秀世

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術
総合研究所内

 【氏名】 渡辺 幸志

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術
総合研究所内

 【氏名】 竹内 大輔

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術
総合研究所内

 【氏名】 梶村 皓二

【特許出願人】

 【代表出願人】

 【識別番号】 000001144

 【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【特許出願人】

 【識別番号】 599101911

 【氏名又は名称】 大串 秀世

【特許出願人】

【識別番号】 599101900

【氏名又は名称】 竹内 大輔

【特許出願人】

【識別番号】 599123050

【氏名又は名称】 梶村 皓二

【指定代理人】

【識別番号】 220000356

【氏名又は名称】 工業技術院電子技術総合研究所長 児玉 皓雄

【電話番号】 0298-61-2175

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長の指定代理人

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 4 9 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ダイヤモンド半導体およびダイヤモンド半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非線形に変化する励起子発光の発光強度特性を有する、ことを特徴とするダイヤモンド半導体。

【請求項 2】 上記励起子発光は電子ビーム注入による、請求項 1 に記載のダイヤモンド半導体。

【請求項 3】 上記励起子発光の光波長は 3 0 0 n m 以下である、請求項 1 に記載のダイヤモンド半導体。

【請求項 4】 上記励起子発光の発光強度は、しきい値以上の電子ビームに対して急激に増大する、請求項 2 に記載のダイヤモンド半導体。

【請求項 5】 エネルギー注入に応じて室温で紫外光を発光する程度に高品質のダイヤモンド薄膜である、請求項 1 に記載のダイヤモンド半導体。

【請求項 6】 マイクロ波プラズマ C V D 法によるダイヤモンド合成により得られたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜である、請求項 1 に記載のダイヤモンド半導体。

【請求項 7】 n 型ダイヤモンド半導体層と、

p 型ダイヤモンド半導体層と、

上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層との間に介在する高品質のアンドープダイヤモンド半導体層と、を備え、

上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層とのそれぞれに直接接してまたは間接的に形成した電極に電流を注入したとき、その電流値に対して非線形に変化する励起子発光がアンドープダイヤモンド半導体層から出力する

ことを特徴とするダイヤモンド半導体発光素子。

【請求項 8】 高品質の n 型ダイヤモンド半導体層と、

上記 n 型ダイヤモンド半導体層に接して形成された高品質の p 型ダイヤモンド半導体層と、

上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層との間の界面に形

成された活性化領域層と、を備え、

上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層とのそれぞれに直接接してまたは間接的に形成した電極に電流を注入したとき、その電流値に対して非線形に変化する励起子発光が活性化領域層から出力する、

ことを特徴とするダイヤモンド半導体発光素子。

【請求項 9】 上記 n 型ダイヤモンド半導体層および p 型ダイヤモンド半導体層はそれぞれ、CVD 法を用いて気相合成中のガスフェーズの下で不純物をドーピングすることで形成した層、もしくは高品質なアンドープダイヤモンド薄膜層を形成しそのアンドープダイヤモンド薄膜層に不純物をイオン注入して形成した層のいずれかである、

請求項 7 または 8 に記載のダイヤモンド半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、発光素子（発光デバイス）としての展開が期待されるダイヤモンド半導体およびダイヤモンド半導体発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ダイヤモンドは、その機械的、化学的および熱的特性に加え、優れた半導体的特性や光学特性を持つことから、電子デバイス用材料として、また発光デバイス用材料として、大いに注目され期待されている。また、その高性能、高機能に加えて、従来の材料では実現不可能な過酷な環境下でも使用できる可能性を持っており、この点でも注目され期待されている。

【0003】

特に発光デバイス用材料としてみたとき、ダイヤモンドは 5.5 eV という大きなバンドギャップをもっており、いろいろな不純物原子などによって、バンドギャップ中に多くの発光センタを形成することが知られている。したがって、これらの発光センタを利用した可視光線から紫外線領域の発光デバイスあるいはレーザーデバイスへの応用の可能性がある。実際、これらの発光センタを利用したレ

ーザ発振が確認されている。

【0 0 0 4】

ダイヤモンドは間接遷移の半導体ではあるが、不純物原子などの外因的な発光センタでなく、励起子と呼ばれる材料固有な電子状態による発光過程が室温でも観測できる特徴がある。この励起子による発光は、室温で235nmという紫外線である。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、この励起子による発光過程にレーザ発振の条件に必要な非線形な光学特性をダイヤモンドが有しているとする、これを利用したダイヤモンドの発光・レーザデバイスが考えられるが、現在までダイヤモンドでの励起子による紫外線発光の報告の例はあるが、非線形性を見出した例はない。

【0 0 0 6】

一方、紫外線領域における固体単体によるレーザデバイスは、超大容量光メモリを実現するための要素技術の一つとして、いろいろな材料での研究・開発が試みられているが、まだ実現されていない。また、ダイヤモンドを用いた紫外線の発光デバイスの提案はいくつかあるが、実用につながらないのは、発光デバイスとして実現する鍵となる非線形な光学特性をもつダイヤモンドの結晶成長技術が現状ではないという理由による。

【0 0 0 7】

この発明は上記に鑑み提案されたもので、ダイヤモンドを紫外光の発光材料として有効に活用し、発光デバイスやレーザレバイスを確実に実現することができるダイヤモンド半導体およびダイヤモンド半導体発光素子を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明のダイヤモンド半導体は、非線形に変化する励起子発光の発光強度特性を有する、ことを特徴としている。

【0 0 0 9】

また、請求項 5 に記載の発明のダイヤモンド半導体は、上記した請求項 1 に記載の発明の構成に加えて、エネルギー注入に応じて室温で紫外光を発光する程度に高品質のダイヤモンド薄膜である、ことを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

また、請求項 7 に記載の発明のダイヤモンド半導体発光素子は、n 型ダイヤモンド半導体層と、p 型ダイヤモンド半導体層と、上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層との間に介在する高品質のアンドープダイヤモンド半導体層と、を備え、上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層とのそれぞれに直接接してまたは間接的に形成した電極に電流を注入したとき、その電流値に対して非線形に変化する励起子発光がアンドープダイヤモンド半導体層から出力する、ことを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

さらに、請求項 8 に記載の発明のダイヤモンド半導体発光素子は、高品質の n 型ダイヤモンド半導体層と、上記 n 型ダイヤモンド半導体層に接して形成された高品質の p 型ダイヤモンド半導体層と、上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層との間の界面に形成された活性化領域層と、を備え、上記 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層とのそれぞれに直接接してまたは間接的に形成した電極に電流を注入したとき、その電流値に対して非線形に変化する励起子発光が活性化領域層から出力する、ことを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

図 1 は本発明のダイヤモンド半導体の製造に用いるマイクロ波プラズマ CVD 装置の構成を概略的に示す図である。図において、マイクロ波プラズマ CVD 装置 100 は、マイクロ波を基板 11 の法線方向から入射するエンドランチ型のものであり、マイクロ波源 1 は、2.45 GHz のマイクロ波を発振し、最大出力が 1.5 kW で、出力は必要に応じて調整可能である。このマイクロ波源 1 の後段には、サーキュレータ 2 およびダミーロード 3 を設け、マイクロ波源 1 から出

たマイクロ波のうち、反射して導波管 1 2 に戻ってきた反射波を水負荷として熱吸収し、反射波がマイクロ波源 1 の発振器に悪影響を及ぼすのを防止している。また、サーキュレータ 2 の後段にチューナ 4 を設け、導波管 1 2 のインピーダンスを 3 本の棒で調整することで、マイクロ波の反射を押さえ全入射電力をプラズマで消費できるようにしている。さらに、チューナ 4 の後段に、導波管 1 2 内に突き出たアンテナを持つアプリーケータ 5 を設け、導波管 1 2 を進行してきた T E 1 0 モードのマイクロ波を同心円状の T M 0 1 モードに変換している。マイクロ波を T M 0 1 モードにすることで、円筒の反応容器 1 3 にマイクロ波が整合し、安定したプラズマが得られるようになる。

【 0 0 1 4 】

原料ガスは、炭素源であるメタンガスと水素ガスと必要に応じて供給される不純物ドーピングガスとの混合ガスであり、各ガスボンベ 1 5, … から減圧弁（図示省略）およびマスフローコントローラ 1 6, … を経て、ガス導入管 6 から反応容器 1 3 に導かれ、反応容器 1 3 上部のシャワーヘッド 1 9 からガスシャワーとして反応容器 1 3 内に導入される。メタンガス側のマスフローコントローラ 1 6 には、0. 5 % 以下の混合比（水素ガスに対するメタンガスの割合）を得るために精度の高いものを用いる。

【 0 0 1 5 】

なお、C V D ダイヤモンド合成プロセス中は、プロセスポンプ 1 8 による排気を行い、反応容器 1 3 内のガス圧を制御してプラズマ C V D によるダイヤモンド合成を進行させるようにしている。また、ターボポンプ 7 は予備排気において高真空を得るために使用し、ロータリポンプ 1 7 は合成中の排気に使用し、さらに、高周波誘導加熱ヒータ 1 0 は基板 1 1 の温度制御に使用している。基板 1 1 は、試料交換扉 1 4 を開けて所定位置にセッティングされる。すなわち、反応容器 1 3 内には、ステージ 1 3 1 上にグラファイト製のサセプタ 1 3 2 が設けてあり、基板 1 1 は、このサセプタ 1 3 2 上に設置した基板フォルダ 1 3 3 にセッティングされる。

【 0 0 1 6 】

上記のマイクロ波プラズマ C V D 装置において、メタンガス濃度を低濃度とし

てダイヤモンド薄膜層を作製し、その作製したダイヤモンド薄膜層の膜質評価をカソードルミネッセンス（CL）測定装置（ここでは、日立製作所製、型式S450）を用いて行った。

【0017】

図2はメタンガス濃度を低濃度にして作製したダイヤモンド薄膜層の紫外光範囲でのCLスペクトルを示す図である。図において、（a）はメタンガス濃度を極低濃度、例えば0.016%～0.025%として作製したダイヤモンド薄膜層のCLスペクトルであり、（b）はメタンガス濃度を低濃度、例えば0.5%として作製したダイヤモンド薄膜層のCLスペクトルである。

【0018】

（a）（b）のダイヤモンド薄膜層は、いずれも波長235nmのCL強度が大きくなっているが、この波長235nmの発光はダイヤモンドの自由励起子再結合による5.27eVの紫外光発光である。（a）のダイヤモンド薄膜層は、室温においてダイヤモンドに固有のバンド端発光を顕著に示している。一方、（b）のダイヤモンド薄膜層は、不純物や欠陥などが膜中に存在するため、バンドギャップ中に発光を妨げる再結合中心が現れ、このため（a）のダイヤモンド薄膜層のように顕著ではないものの、それでも室温においてダイヤモンドに固有のバンド端発光を示している。

【0019】

この点を鑑みると、メタンガス濃度を極低濃度および低濃度として作製した（a）（b）のダイヤモンド薄膜層は、良質（高品質）の膜構成であることが分かる。このようなダイヤモンド薄膜からのバンド端発光は、液体窒素温度以下の低温では報告例があるが、室温においては我々のグループが初めて観測した。

【0020】

なお、この場合の室温における発光は、カソードルミネッセンス測定装置での電子ビーム注入に対応して現れたものであるが、電子ビームに限らず、電流注入、X線注入、イオン注入等、各種のエネルギー注入に対応して現れることを確認することができた。

【0021】

なお、この実施形態で使用するダイヤモンド薄膜層は、上記のようにエネルギー注入に対応して室温で紫外光を発光する程度に高品質のものである。

【0022】

この実施形態では、上記したマイクロ波プラズマCVD装置100を用い、メタンガス濃度を0.025%および0.5%として、2種類のダイヤモンド薄膜層を作製し、その2種類のダイヤモンド薄膜層の各々に、上記したカソードルミネッセンス測定装置を用いて電子ビームを注入し、そのときの発光強度を測定した。次に、その測定結果について説明する。なお、メタンガス濃度を0.025%および0.5%として作製したダイヤモンド薄膜層のCLスペクトルには、上記した図2の(a)(b)に示すCLスペクトルと同等の波長位置にCL強度のピークが観測された。

【0023】

図3は上記ダイヤモンド薄膜層の発光強度特性を示す図である。図中、横軸はダイヤモンド薄膜層(試料)に照射した電子ビームの電流値(プローブ電流値)であり、縦軸は励起子(エキシトン)発光強度である。また、(a)はメタンガス濃度を0.025%として作製した試料であり、(b)は0.5%として作製した試料である。測定は、試料温度を300Kに保持し、また電子ビームの加速電圧を30kVとして行った。プローブ電流の測定には試料近傍に設置したファラデーカップを使用した。発光強度は、235nm(5.27eV)の自由励起子発光ピークをガウシアン(Gaussian)関数によりフィッティングして決定した。なお、この試料作製に使用した基板からは、励起子発光は観察されていない。

【0024】

図に示すように、この発明に係るダイヤモンド薄膜層は、照射した電子ビームの強度に応じてその励起子発光強度が非線形に変化している。すなわち、発光強度は、プローブ電流に比例して増加し、あるプローブ電流値を境に指数関数的な強度の増加を観測した。プローブ電流に対する急激な強度増加に対する実験値は、最小二乗法によりフィットし、そのしきい値は、およそ(a)の試料で30 μ A、(b)の試料で60 μ Aであることがわかった。このように、しきい値は

、0.5%のメタンガス濃度の雰囲気中で合成して得られたダイヤモンド薄膜に対し、0.025%の極低メタンガス濃度の雰囲気中で合成して得られた薄膜では約1/2に減少している。

【0025】

このように、非線形な発光強度特性を有するダイヤモンド半導体として、メタンガス濃度の雰囲気中で合成し、室温で紫外光を発光する程度に高品質のものをを用いるようにしたので、その高品質の度合いをメタンガス濃度に応じて制御することができ、このため、非線形の光学特性のしきい値をそのメタンガス濃度に応じて低く制御することができ、したがって、さらに効率良く紫外光の発光を行わせることができるようになる。

【0026】

図3の測定結果は、照射電子ビームにより発生した電子・正孔対が励起子を生成する過程に、何らかの増幅作用があり、その増幅作用は照射電子ビームの強度を上げるほど、より大となることを示している。この結果が実際にダイヤモンド半導体に特有のものであれば、レーザを含むダイヤモンド半導体の紫外線発光デバイスを作る上での基本的原理を提供することになる。そこで、以下に図4および図5を用いて、図3の測定結果が、この発明に係るダイヤモンド薄膜に特有なものであることを明らかにする。なお、図4および図5の測定結果は、図3の場合と同様に、上記のカソードルミネッセンス測定装置を用いて得られたものであり、その測定は、試料温度を300Kに保持し、また電子ビームの加速電圧を30kVとして行った。

【0027】

図4はダイヤモンド薄膜と窒化アルミニウム（AlN）薄膜の各バンド端スペクトルの測定結果を示す図である。図中、横軸は光子エネルギー、縦軸はCL強度である。AlN薄膜は、室温で5.9eVの直接遷移型バンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体の一つであり、ダイヤモンド薄膜とAlN薄膜の発光ピークは、それぞれ5.28eV、5.85eVで観測された。相対的な発光強度はほぼ同等である。

【0028】

図 5 は図 4 で観測したダイヤモンド薄膜と A 1 N 薄膜に対する励起電子ビームのプローブ電流と発光強度の関係を示す図である。ダイヤモンド薄膜は、プローブ電流の増加に対し指数関数的に発光強度が増加するのに対し、A 1 N 薄膜は、プローブ電流に比例して増加し、ダイヤモンド薄膜で観測されるプローブ電流に対する非線形な特性は観測されなかった。

【 0 0 2 9 】

しきい値以下のプローブ電流に対し、A 1 N 薄膜からの発光強度がダイヤモンド薄膜より勝っているのは、おそらく A 1 N 薄膜の発光プロセスが直接遷移型に起因した直接バンド間遷移であるためと考えられる。したがって、これは直接遷移と間接遷移による発光効率に関係した発光強度の差であり矛盾がない。一方、しきい値以上のプローブ電流領域で発光強度が相対的に逆転している。これは、ダイヤモンド薄膜において、しきい値を境に低励起強度領域と高励起強度領域で発光メカニズムが変化していることを示唆する。

【 0 0 3 0 】

この結果から、ダイヤモンド薄膜から観測された、プローブ電流の増加に対し指数関数的に立ち上がる励起子発光強度の振舞いは、ダイヤモンド本来の物性に由来した発光メカニズムにより発現されていることがわかる。そして、この指数関数的に立ち上がる励起子発光強度の振舞いは、ダイヤモンド薄膜を用いた紫外線発光デバイスの実現に大きく寄与するものである。

【 0 0 3 1 】

上記では、薄膜状のダイヤモンド半導体の電子ビーム注入による励起子発光について説明したが、次に、このダイヤモンド半導体を用いて構成した発光素子（発光デバイス）について、図 6 および図 7 を用いて説明する。

【 0 0 3 2 】

図 6 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 1 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 は、基板 2 1 上に形成した高品質な平坦化ダイヤモンド層 2 2 の上に形成され、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 と、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 と、この n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 との間に介在する高品質のアンドープダ

イヤモンド半導体層 2 5 q と、を備えている。また、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 および p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 の上には、T i からなる電極 2 6、2 7 を形成し、オーミック接触の電極を設けている。この電極 2 6、2 7 によって、電流は電極 2 7、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4、アンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 および電極 2 6 の順に流れる。

【 0 0 3 3 】

上記した n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 および p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 はそれぞれ、C V D 法を用いて気相合成中のガスフェーズの下で不純物をドーブすることで形成してもよいし、またアンドープダイヤモンド薄膜層に不純物をイオン注入することで形成してもよい。

【 0 0 3 4 】

上記構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 において、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞれ注入され、p と n との中間にある高品質のアンドープダイヤモンド薄膜層 2 5 は、電子と正孔の密度の高い領域となり、励起子発光が現れてアンドープダイヤモンド薄膜層 2 5 q から紫外光が出力される。

【 0 0 3 5 】

図 7 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 2 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 A が上記した第 1 の構成例におけるダイヤモンド半導体発光素子 2 0 と相異している点は、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q との双方を高品質なものとするとともに、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q とを接した状態に形成し、双方 2 3 q、2 4 q の間の界面に活性領域 2 9 を形成するようにした点である。この構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 A は、上記した第 1 の構成例の場合と同様に、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞれ注入される。そして、p と n との中間にある活性領域 2 9 は、電子と正孔の密度の高い領域となり、励起子発光が現れて活性領域 2 9 から紫外光が出力される。

【 0 0 3 6 】

図 8 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 3 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 B は、基板 2 1 および平坦化ダイヤモンド層 2 2 の上に積層して形成され、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 と、その上に形成した高品質のアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q と、その上に形成した n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 とを備えている。また、上記した第 1、第 2 の構成例の場合と同様に、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 および p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 の上には、Ti からなる電極 2 6、2 7 を形成してオーミック接触の電極とし、この電極 2 6、2 7 によって、電流は電極 2 7、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4、アンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3、および電極 2 6 の順に流れる。

【 0 0 3 7 】

上記構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 B は、上記したダイヤモンド半導体発光素子 2 0、2 0 A と同様の作用を発揮する。すなわち、この構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 B は、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞれ注入される。そして、p と n の間に介在している高品質のアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q は、電子と正孔の密度の高い領域となり、励起子発光が現れてこのアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q から紫外光が出力される。

【 0 0 3 8 】

図 9 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 4 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 C が上記した第 3 の構成例におけるダイヤモンド半導体発光素子 2 0 B と相異している点は、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q との双方を高品質なものとするとともに、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q とを接した状態に形成し、双方 2 3 q、2 4 q の間の界面に活性領域 2 9 を形成するようにした点である。この構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 C は、上記した第 3 の構成例の場合と同様に、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞれ注入される。そして、p と n との中間にある活性領域 2 9 は、電子と正孔の密度

の高い領域となり、励起子発光が現れて活性領域 2 9 から出力される。

【 0 0 3 9 】

図 1 0 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 5 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 D は、基板 2 1 上に、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 と、高品質のアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q と、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 とを層状に備えている。また、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q の上面側、および基板 2 1 の裏面側には、それぞれ一面に T i からなる電極 2 6, 2 7 を形成してオーミック接触の電極としている。この電極 2 6, 2 7 によって、電流は電極 2 7、基板 2 1、p 型ダイヤモンド半導体層 2 4、アンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3、および電極 2 6 の順に流れる。

【 0 0 4 0 】

上記構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 D は、上記したダイヤモンド半導体発光素子 2 0, 2 0 A, 2 0 B, 2 0 C と同様の作用を発揮する。すなわち、この構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 D は、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞれ注入される。そして、p と n の間に介在している高品質のアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q は、電子と正孔の密度の高い領域となり、励起子発光が現れてこのアンドープダイヤモンド半導体層 2 5 q から紫外光が出力される。

【 0 0 4 1 】

図 1 1 はこの発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 6 の構成例を示す図である。図において、この発明のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 E が上記した第 5 の構成例におけるダイヤモンド半導体発光素子 2 0 D と相異している点は、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q との双方を高品質なものとするとともに、n 型ダイヤモンド半導体層 2 3 q と p 型ダイヤモンド半導体層 2 4 q とを接した状態に形成し、双方 2 3 q, 2 4 q の間の界面に活性領域 2 9 を形成するようにした点である。この構成のダイヤモンド半導体発光素子 2 0 E は、上記した第 5 の構成例の場合と同様に、電極 2 7 に電流を注入すると、その電流注入により、p 側から n 側へ正孔が、n 側から p 側へ電子がそれぞ

れ注入される。そして、pとnとの中間にある活性領域29は、電子と正孔の密度の高い領域となり、励起子発光が現れて活性領域29から紫外光が出力される。

【0042】

このように、上記した各構成例におけるダイヤモンド半導体発光素子20、20A、20B、20C、20D、20Eのいずれにおいても、紫外光を出力するが、第1、第3および第5の構成例では、アンドープダイヤモンド半導体層25qを高品質なものとし、また第2、第4、第6の構成例では、n型およびp型のダイヤモンド半導体層23q、24qを高品質なものとしたので、その高品質領域の存在により、紫外光の強度は、電流を増加させると非線形に指数関数的に立ち上がるようになり、極めて効率の良い発光素子を構成することができる。

【0043】

ダイヤモンド薄膜のエキシトンで非線形性を導き出した原因の一つは、ダイヤモンド薄膜内にエキシトンを非常に高密度の状態まで安定に存在できる環境（高品質な薄膜）が得られたためと考えられる。これは、ダイヤモンド薄膜結晶内の欠陥濃度の低減と高純度下により励起されたキャリアの消滅とエキシトンが非発光プロセスにより再結合する割合が減少し、結晶内に生成されたエキシトン寿命が拡大されたためと推測される。この結果、高密度エキシトン状態に基づいた特有な現象、あるいは未知の現象が発現されていると考えられる。

【0044】

また、上記した各発光素子においてアンドープダイヤモンド半導体層25qまたは活性領域29から出力した紫外光を鏡面等で反射させて共振器を構成し、レーザ発振を行わせることによって、極めて効率の良い発光素子を実現することができる。

【0045】

なお、上記の第1、第3および第5の構成例では、アンドープダイヤモンド半導体層25qのみを高品質なものとしたが、さらにn型ダイヤモンド半導体層23とp型ダイヤモンド半導体層24との双方あるいは一方を高品質のものとしてもよい。また、逆に、アンドープダイヤモンド半導体層を通常の品質のものとし

、n型ダイヤモンド半導体層およびp型ダイヤモンド半導体層を高品質なものとして構成してもよい。

【0046】

以上述べたように、この発明の実施形態では、薄膜状のダイヤモンド半導体が、非線形に変化する励起子発光の発光強度特性を有するので、極めて効率良く紫外光を発光させることができるようになり、したがって、ダイヤモンドを紫外光の発光材料として有効に用いることが可能となり、発光デバイスやレーザデバイスを確実に実現に至らせることができる。

【0047】

また、非線形な発光強度特性を有するダイヤモンド半導体をメタンガス濃度の雰囲気中で合成し、室温で紫外光を発光する程度に高品質のものとしたので、その高品質の度合いをメタンガス濃度に応じて制御することができ、このため、非線形の光学特性のしきい値をそのメタンガス濃度に応じて低く制御することができる、したがって、さらに効率良く紫外光の発光を行わせることができるようになる。

【0048】

また、この薄膜状のダイヤモンド半導体を用いて発光素子を構成するとき、各ダイヤモンド半導体の非線形な光学特性により、ダイヤモンド半導体発光素子も極めて効率の良い発光素子とすることができる。

【0049】

【発明の効果】

この発明は上記した構成からなるので、以下に説明するような効果を奏することができる。

【0050】

請求項1に記載の発明では、ダイヤモンド半導体が、非線形に変化する励起子発光の発光強度特性を有するので、極めて効率良く紫外光を発光させることができるようになり、したがって、ダイヤモンドを紫外光の発光材料として有効に用いることが可能となり、発光デバイスやレーザデバイスを確実に実現に至らせることができる。

【 0 0 5 1 】

また、請求項 5 に記載の発明では、エネルギー注入に応じて室温で紫外光を発光する程度に高品質のダイヤモンド半導体を用いるので、高品質の度合いに応じてその非線形の光学特性のしきい値を低くすることができ、したがって、さらに効率良く紫外光の発光を行わせることができる。

【 0 0 5 2 】

また、請求項 7 に記載の発明では、 n 型と p 型とに介在させるアンドープダイヤモンド半導体層を高品質のものとしたので、紫外光の強度も、電流を増加させると非線形に指数関数的に立ち上がるようになり、極めて効率の良い発光素子を構成することができる。

【 0 0 5 3 】

さらに、請求項 8 に記載の発明では、 n 型と p 型との双方を高品質なものとするとともに、 n 型ダイヤモンド半導体層と p 型ダイヤモンド半導体層とを接した状態に形成し、双方の間の界面に活性領域を形成するようにしたので、紫外光の強度も、電流を増加させると非線形に指数関数的に立ち上がるようになり、極めて効率の良い発光素子を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のダイヤモンド半導体の製造に用いるマイクロ波プラズマ CVD 装置の構成を概略的に示す図である。

【図 2】

メタンガス濃度を低濃度にして作製したダイヤモンド薄膜層の紫外光範囲での CL スペクトルを示す図である。

【図 3】

図 2 に示すダイヤモンド薄膜層の発光強度特性を示す図である。

【図 4】

ダイヤモンド薄膜と窒化アルミニウム (AlN) 薄膜の各バンド端スペクトルの測定結果を示す図である。

【図 5】

図 4 で観測したダイヤモンド薄膜と A 1 N 薄膜に対する励起電子ビームのプロ
ープ電流と発光強度の関係を示す図である。

【図 6】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 1 の構成例を示す図である。

【図 7】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 2 の構成例を示す図である。

【図 8】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 3 の構成例を示す図である。

【図 9】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 4 の構成例を示す図である。

【図 1 0】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 5 の構成例を示す図である。

【図 1 1】

この発明のダイヤモンド半導体発光素子の第 6 の構成例を示す図である。

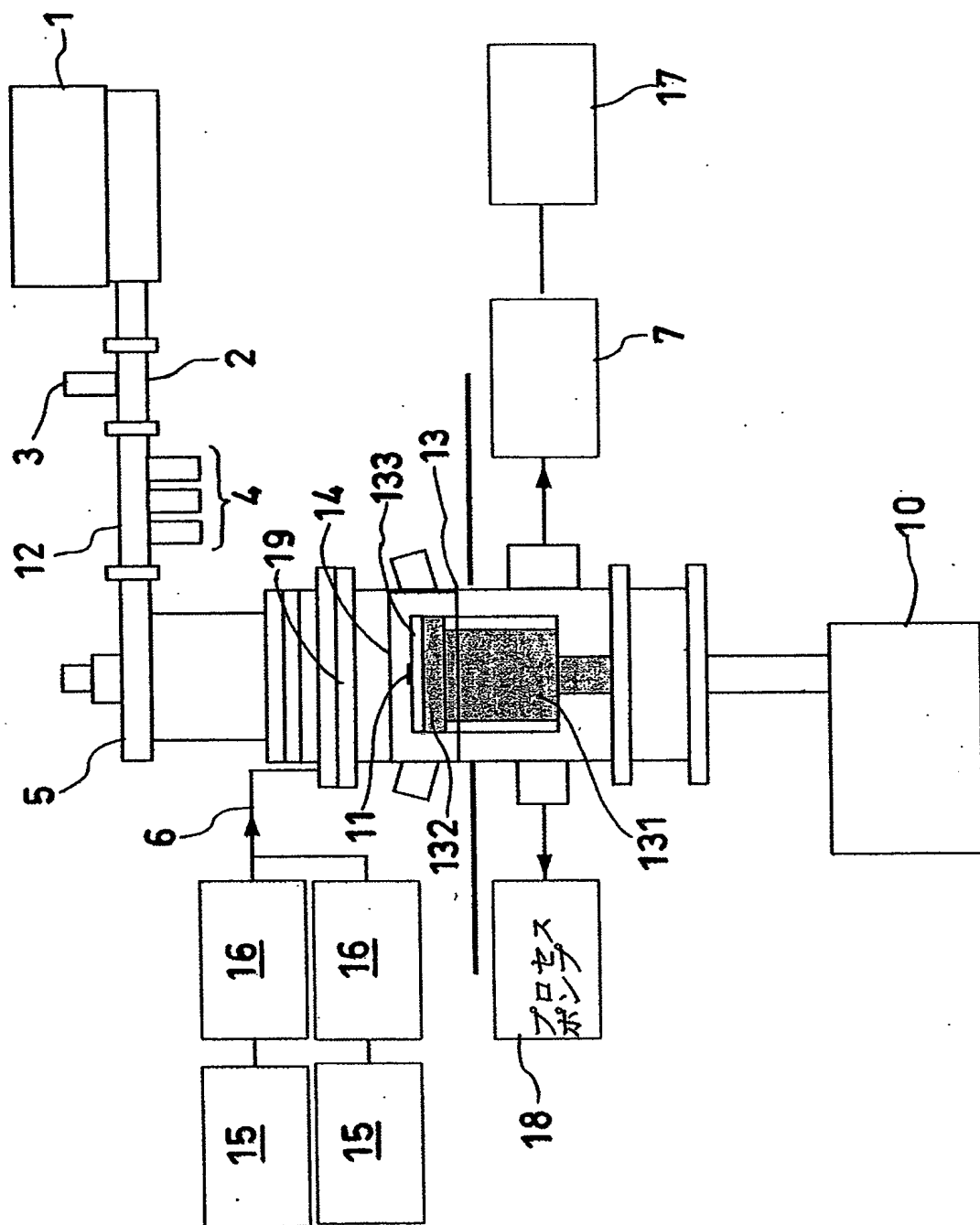
【符号の説明】

- 1 マイクロ波源
- 2 サーキュレータ
- 3 ダミーロード
- 4 チューナ
- 5 アプリケータ
- 6 ガス導入管
- 7 ターボポンプ
- 1 0 高周波誘導加熱ヒータ
- 1 1 基板
- 1 2 導波管
- 1 3 反応容器
- 1 3 1 ステージ
- 1 3 2 サセプタ
- 1 3 3 基板フォルダ

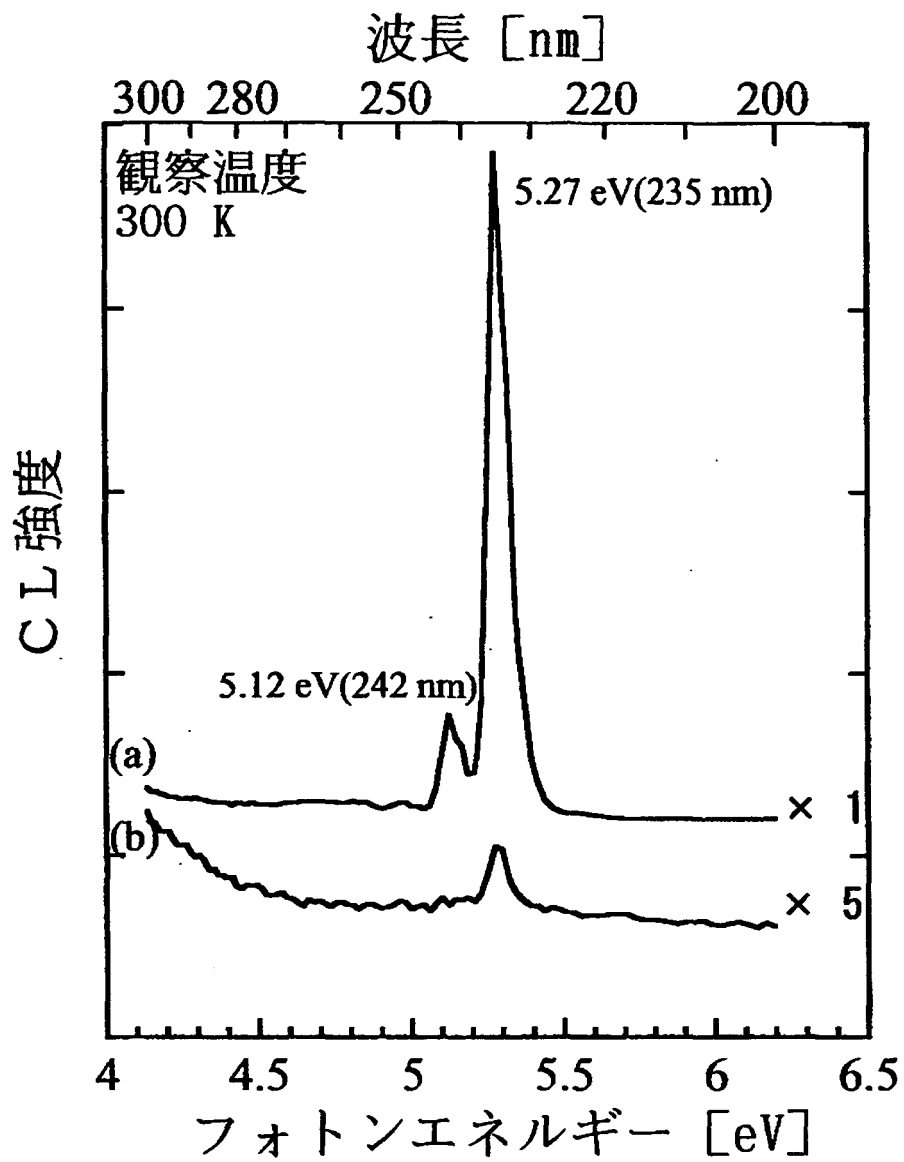
- 1 4 試料交換扉
- 1 5 ガスポンベ
- 1 6 マスフローコントローラ
- 1 7 ロータリポンプ
- 1 8 プロセスポンプ
- 1 9 シャワーヘッド
- 2 0 ダイヤモンド半導体発光素子
- 2 0 A ダイヤモンド半導体発光素子
- 2 1 基板
- 2 2 平坦化ダイヤモンド層
- 2 3 n型ダイヤモンド半導体層
- 2 3 q 高品質のn型ダイヤモンド半導体層
- 2 4 p型ダイヤモンド半導体層
- 2 4 q 高品質のp型ダイヤモンド半導体層
- 2 5 q アンドープダイヤモンド半導体層
- 2 6 電極
- 2 7 電極
- 2 9 活性領域

【書類名】 図面

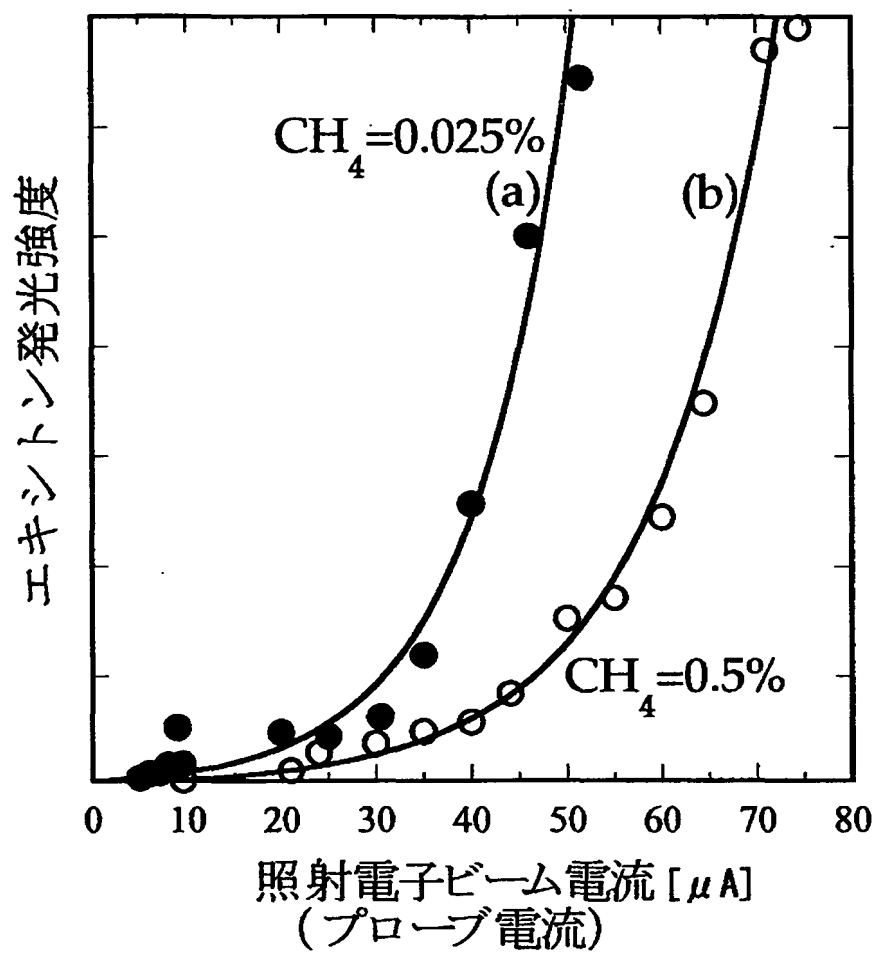
【図1】



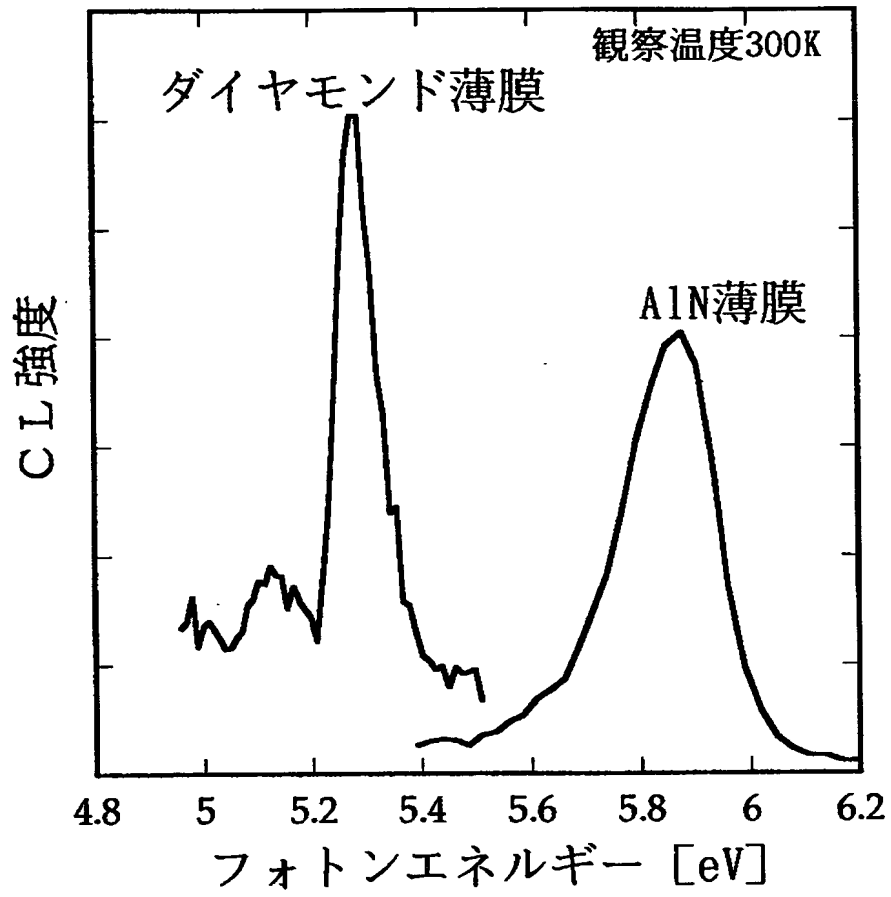
【図 2】



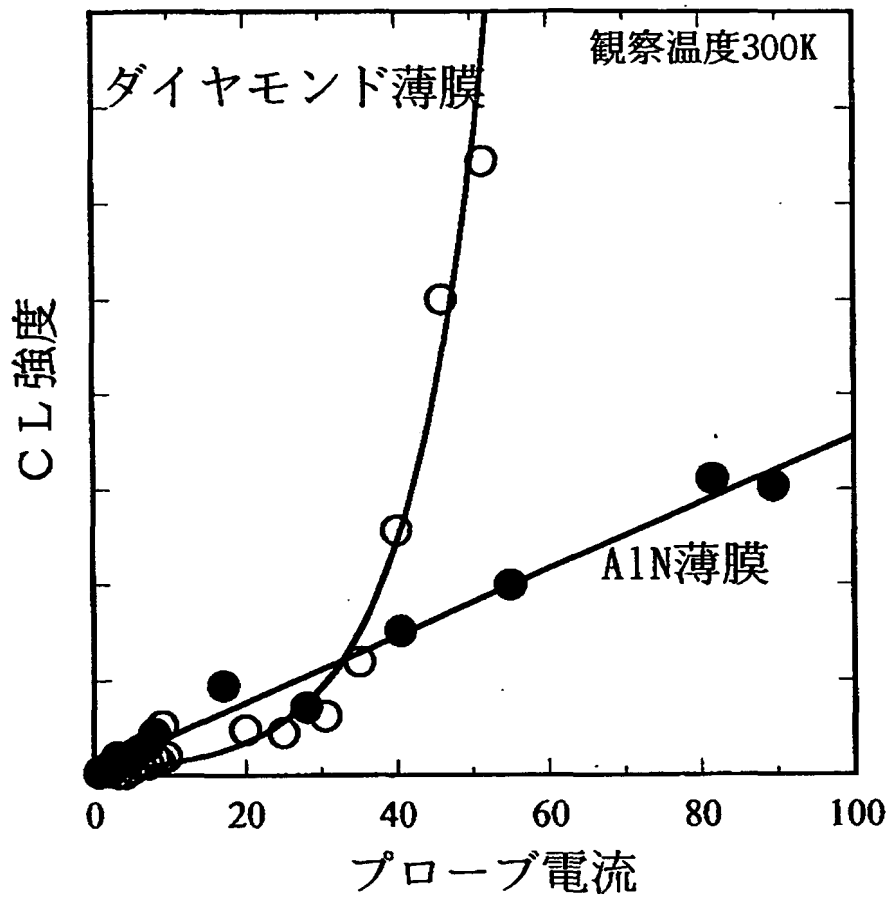
【図3】



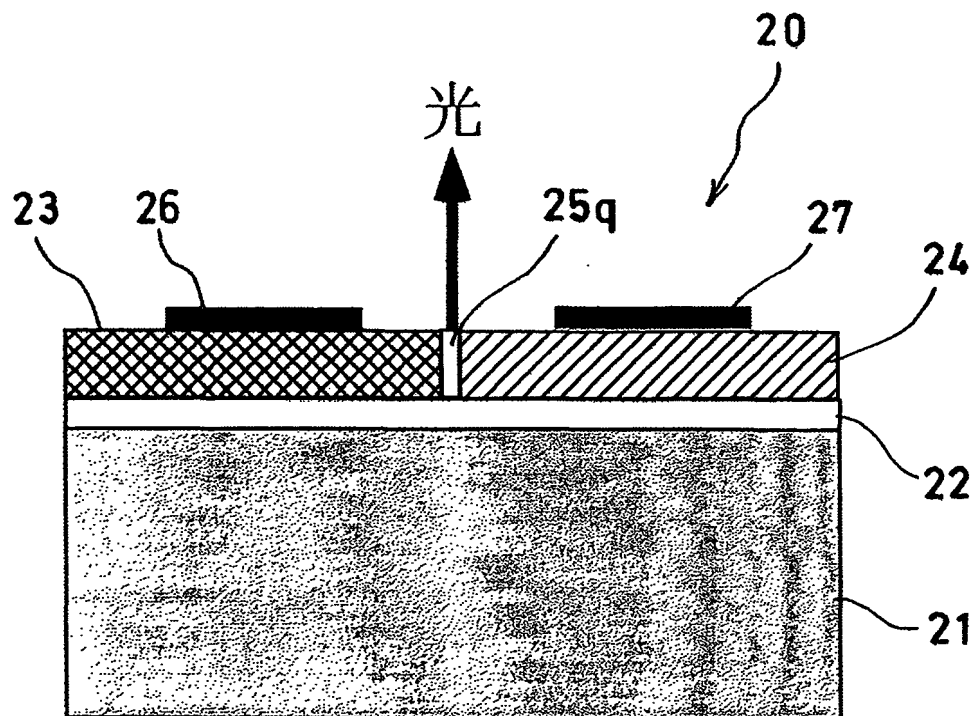
【図4】



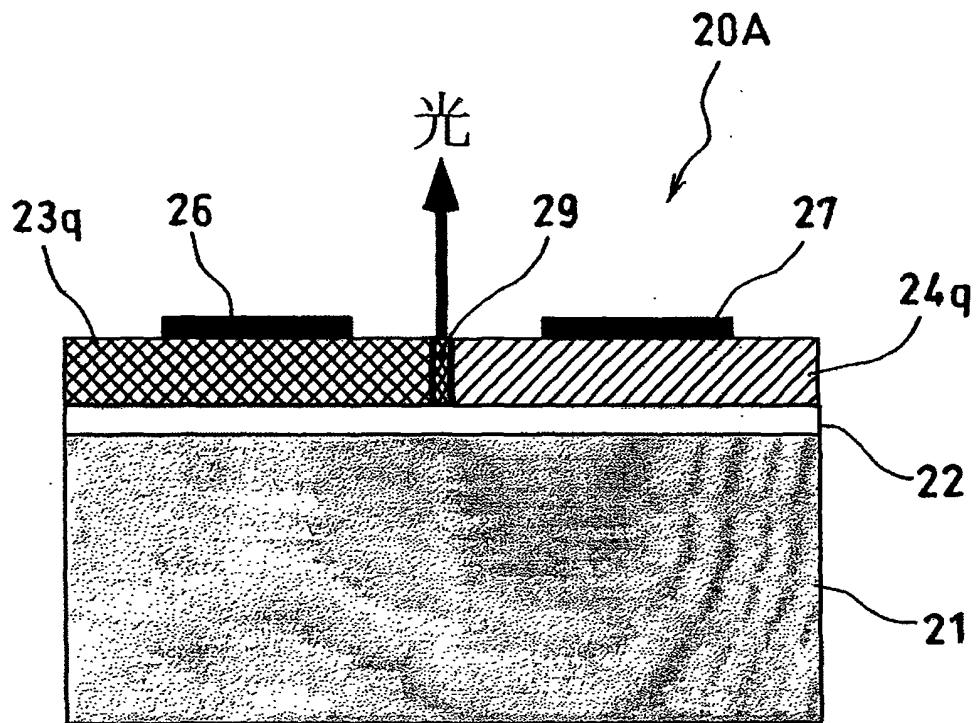
【図5】



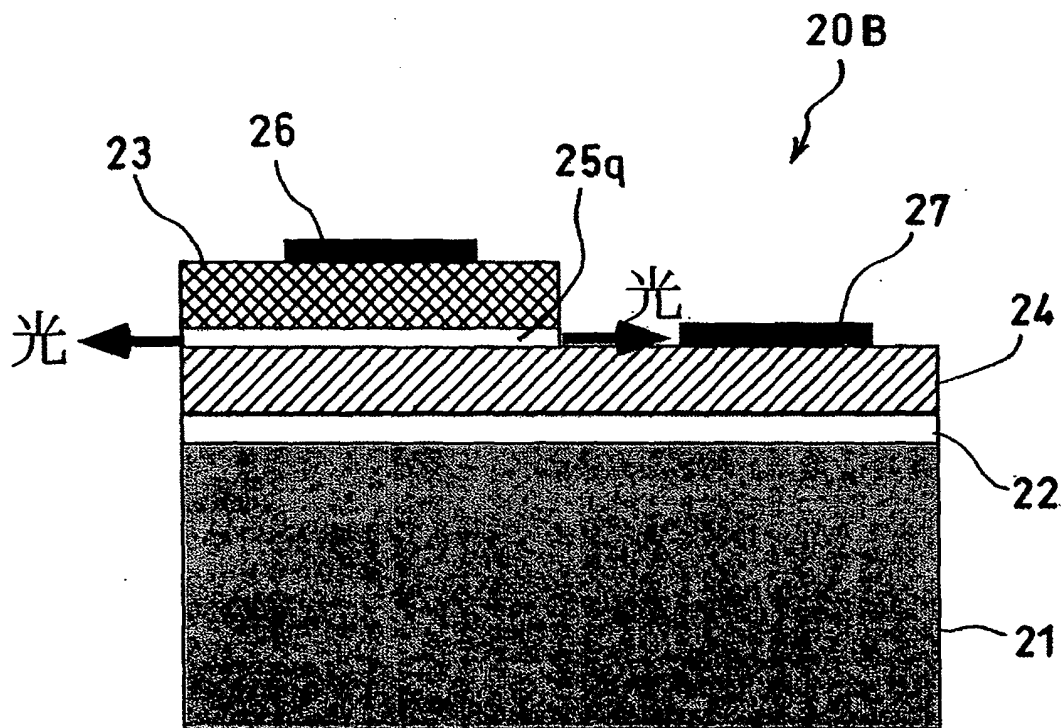
【図6】



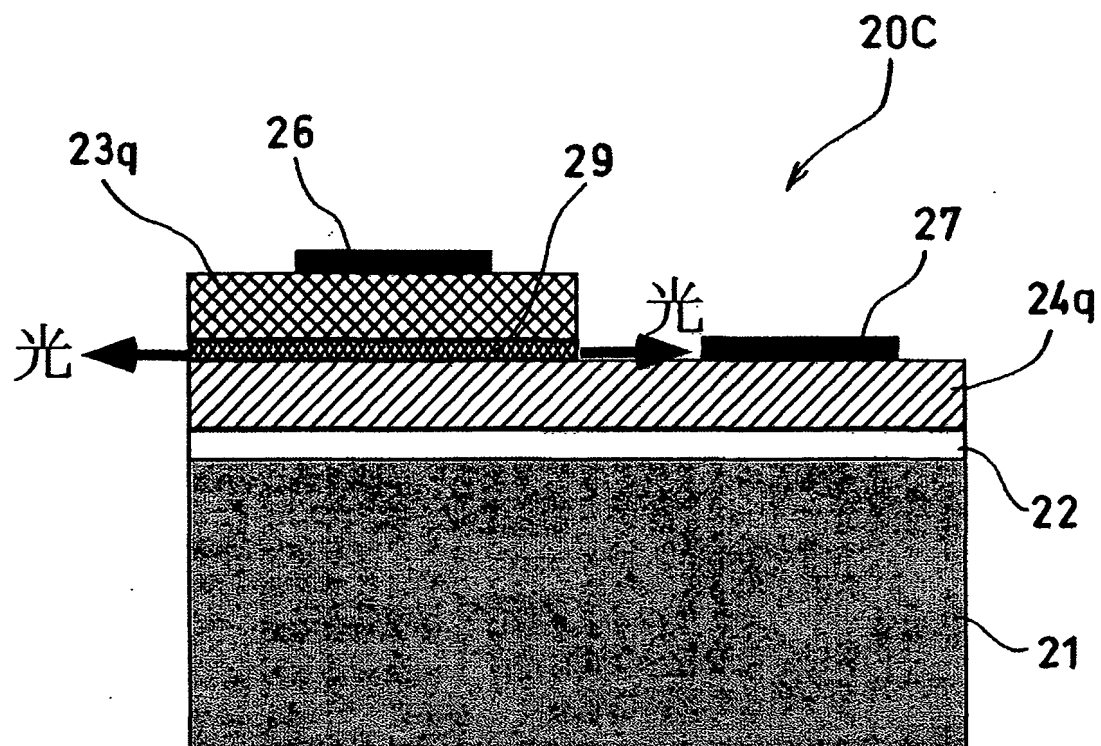
【図 7】



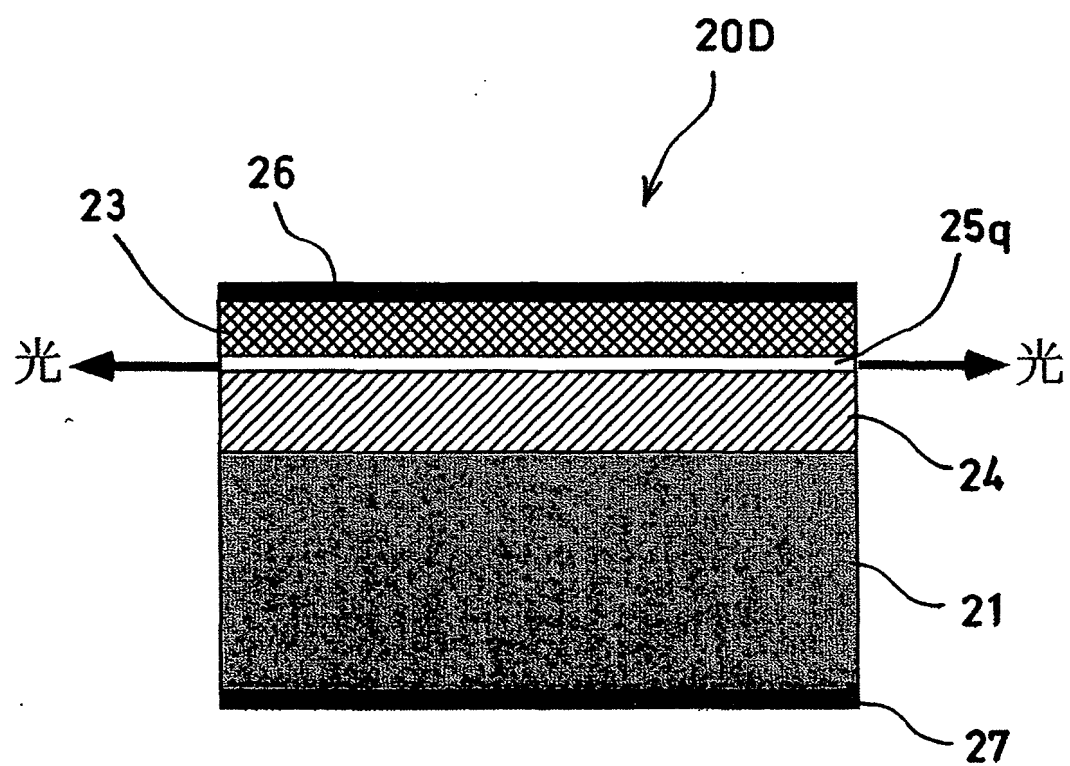
【図 8】



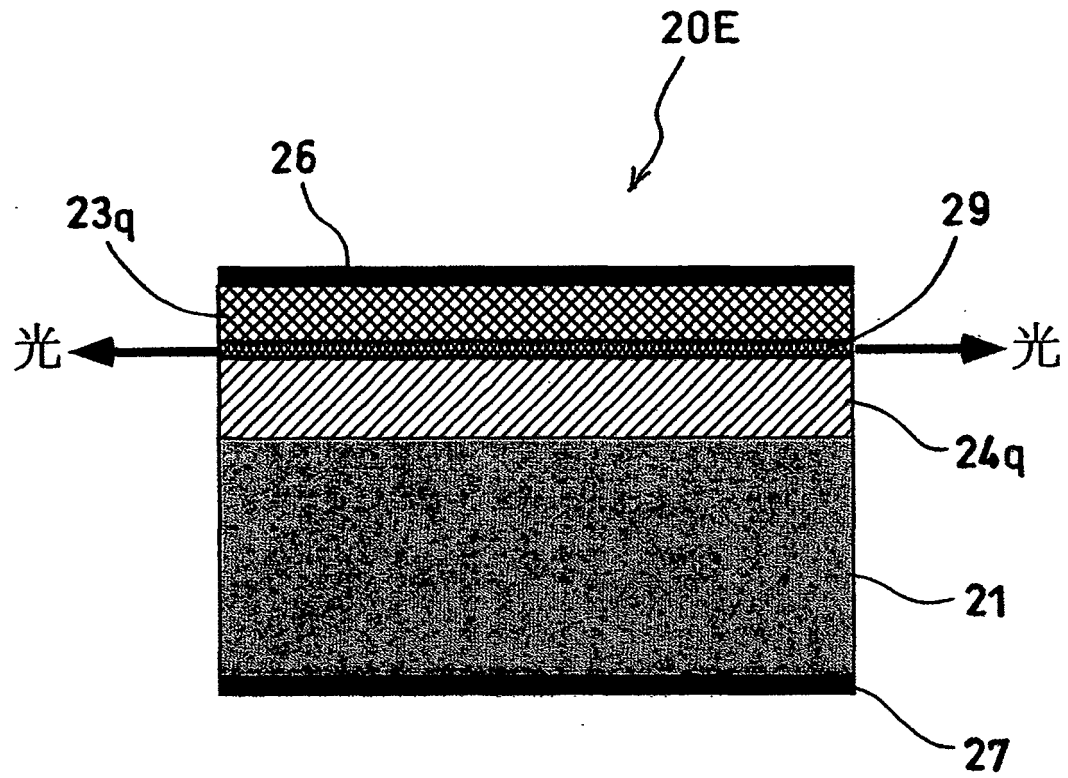
【図 9】



【図 1 0】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ダイヤモンドを紫外光の発光材料として有効に活用し、発光デバイスやレーザレバイスを確実に実現できるようにする。

【解決手段】 この発明のダイヤモンド半導体は、非線形に変化する励起子発光の発光強度特性を有する、ことを特徴としている。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 8 9 5 1 6
受付番号	5 0 0 0 0 3 8 4 0 7 2
書類名	特許願
担当官	椎名 美樹子 7 0 7 0
作成日	平成 1 2 年 6 月 1 2 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【特許出願人】

【識別番号】	599101911
【住所又は居所】	茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術総合研究所内
【氏名又は名称】	大串 秀世

【特許出願人】

【識別番号】	599101900
【住所又は居所】	茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術総合研究所内
【氏名又は名称】	竹内 大輔

【特許出願人】

【識別番号】	599123050
【住所又は居所】	茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技術院電子技術総合研究所内
【氏名又は名称】	梶村 皓二

【指定代理人】

申請人	
【識別番号】	220000356
【住所又は居所】	茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4
【氏名又は名称】	工業技術院電子技術総合研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日 1990年 9月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名 工業技術院長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599101911]

1. 変更年月日 1999年 7月21日

[変更理由] 新規登録

住 所 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研
究所内

氏 名 大串 秀世

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599101900]

1. 変更年月日	1999年 7月21日
[変更理由]	新規登録
住 所	茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研 究所内
氏 名	竹内 大輔

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599123050]

1. 変更年月日 1999年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研
究所内

氏 名 梶村 皓二